

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-66393  
(P2000-66393A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

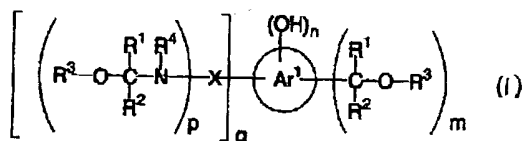
(21) 出願番号	特願平10-229722	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年8月14日(1998.8.14)	(72) 発明者	中村 一平 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA11 AB03 AC08 AD01 BED0 CB17 CB28 CB29 CB41 CB45 CC11 CC17 2H096 AA06 BA06 EA04 EA23

(54) 【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 デジタルデータから直接製版可能で、レーザに対して高感度、高湿時においても保存安定性の良好なネガ型画像記録材料。

【解決手段】 架橋能を有する化合物と、バインダーポリマーと、熱により酸を発生する化合物と、赤外線吸収剤を含むネガ型画像記録材料において、架橋能を有する化合物が、下記一般式 I で表される構造を有する化合物であり、



式中、 $Ar^1$  は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を示す。 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数 12 以下の炭化水素基を示す。 $R^4$  は水素原子または炭素数 7 以下の炭化水素基を示す。 $X$  は 2 価～3 価の連結基を示す。 $n$  は 1～3 の整数を、 $m$  は 1～4 の整数を、 $p$  は 1～2 の整数を、 $q$  は

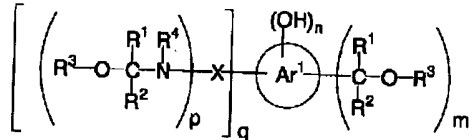
1～2 の整数をそれぞれ示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 架橋能を有する化合物と、(B) バインダーポリマーと、(C) 熱により酸を発生する化合物と、(D) 赤外線吸収剤を含むネガ型画像記録材料において、

(A) 架橋能を有する化合物が、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物であり、

## 【化1】



一般式(I)

式中、 $\text{Ar}^1$  は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数12以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^4$  は水素原子または炭素数7以下の炭化水素基を示す。 $\text{X}$ は2価～3価の連結基を示す。 $n$ は1～3の整数を、 $m$ は1～4の整数を、 $p$ は1～2の整数を、 $q$ は1～2の整数をそれぞれ示す。

(B) バインダーポリマーが、ヒドロキシ基またはアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーである、ことを特徴とするネガ型画像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷用版材やカラーブランク、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像記録材料に関するものである。特にコンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用版材として使用可能なネガ型画像記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムの記録光源として、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザが、高出力かつ小型のものが容易に入手できるため、注目されている。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0003】このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、米国特許(以下、適宜、USと記載する)第4,708,925号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。しかしながら、この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する、現像液に対する

溶解抑制効果を利用したポジ型であり、本発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録材料は、例えば、特開平8-276558号に記載されている、光を吸収し熱を発生する物質、アルカリ可溶性樹脂、分子内に4～8個のベンゼン核を有する特定のフェノール誘導体より成る記録材料がある。しかしながら、この画像記録材料は、レーザ露光時の感度が不十分であった。これらの記録材料を高感度化する試みは種々提案されているが、一般的には感度を向上させると、記録材料の保存安定性が低下する傾向があった。特に、高温時の保存安定性が問題となっていた。

## 【0004】

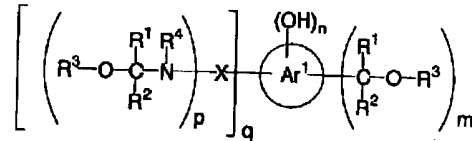
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらにレーザに対して高感度であり、且つ、高温時においても保存安定性の良好なネガ型画像記録材料を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の構造を有する化合物を架橋剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(A) 架橋能を有する化合物と、(B) バインダーポリマーと、(C) 熱により酸を発生する化合物と、(D) 赤外線吸収剤を含むネガ型画像記録材料において、(A) 架橋能を有する化合物が、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物であり、

## 【0006】

## 【化2】



一般式(I)

【0007】式中、 $\text{Ar}^1$  は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数12以下の炭化水素基を示す。 $\text{R}^4$  は水素原子または炭素数7以下の炭化水素基を示す。 $\text{X}$ は2価～3価の連結基を示す。 $n$ は1～3の整数を、 $m$ は1～4の整数を、 $p$ は1～2の整数を、 $q$ は1～2の整数をそれぞれ示す。

(B) バインダーポリマーが、ヒドロキシ基またはアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーである、ことを特徴とするネガ型画像記録材料である。本発明において、支持体の上に前記ネガ型記録材料の層を形成し、該層を例えばレーザ光により像様に露光すると、露光した部分の「(D) 赤外線

吸収剤」により露光部分に熱が発生し、この熱により「(C)熱により酸を発生する化合物」から、酸が発生する。そうすると、「(A)架橋能を有する化合物」と「(B)バインダーポリマー」との架橋反応が酸により促進され、露光部分は硬化し、もともとバインダーポリマーが有していたアルカリ可溶性を失う。したがって、このように露光を行ったネガ型記録材料の層をアルカリ現像液で処理を行うと、支持体の表面に像様の硬化被膜が形成された平版印刷用版材が作製される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

〔(A)架橋能を有する化合物〕本発明では、架橋能を有する化合物（以下、単に「架橋剤」と称することがある。）として、前記一般式(I)で表される化合物を使用する。前記一般式(I)中、原料の入手性から、芳香族炭化水素環 $Ar^1$ としては、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環が好ましい。また、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数12個以下の炭化水素基、炭素数12個以下のアルコキシ基、炭素数12個以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。感度が高いという理由で、 $Ar^1$ としては、置換基を有していないベンゼン環およびナフタレン環、または、ハロゲン原子、炭素数6個以下の炭化水素基、炭素数6個以下のアルコキシ基、

炭素数6個以下のアルキルチオ基、ニトロ基等を置換基として有するベンゼン環およびナフタレン環が特に好ましい。 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を示す。合成が容易であるという理由から、 $R^1$  および  $R^2$  は、水素原子またはメチル基であることが特に好ましい。 $R^3$  は、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を示す。感度が高いという理由で、 $R^3$  は、水素原子、または例えばメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等の炭素数7個以下の炭化水素基であることが特に好ましい。 $R^4$  は水素原子または炭素数7以下の炭化水素基を示すが、合成が容易な点から、水素原子が好ましい。 $m$ は、2~4の整数を、 $n$ は、1~3の整数を、 $p$ は1~2の整数を、また $q$ は1~2の整数をそれぞれ示す。

【0009】 $X$ は、C、H、N、O、Sより選ばれた1種以上の原子を含み、かつ置換基を除いた骨格を形成する原子の数が2~10個の2価ないし3価の連結基を示す。

【0010】本発明において好適に用いられる架橋能を有する化合物の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

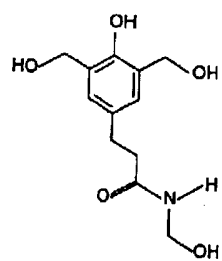
【0011】

【化3】

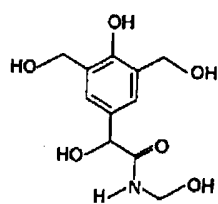
10

20

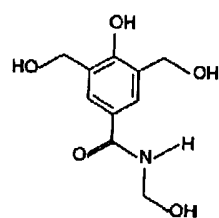
A-2



A-4



A-6



\* \* 【化4】

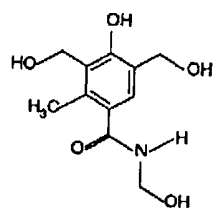
(5)

特開2000-66393

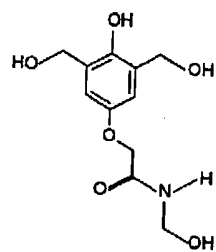
8

7

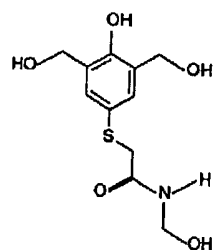
A-7



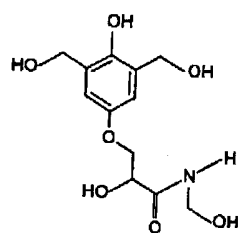
A-8



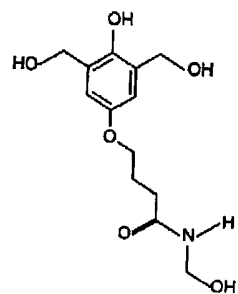
A-9



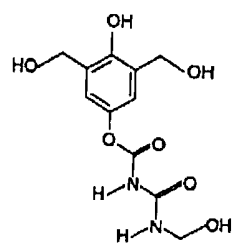
A-10



A-11

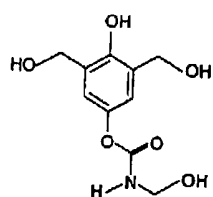


A-12

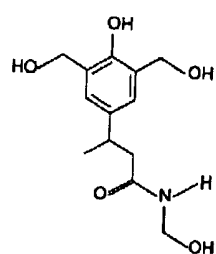


【0013】

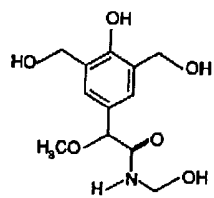
A-13



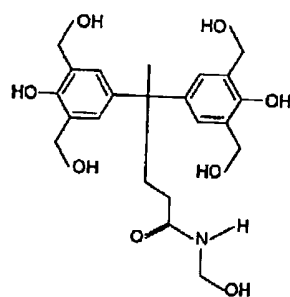
\* 30 \* 【化5】  
A-14



A-15



A-16



【0014】

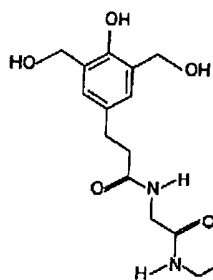
9

(6)

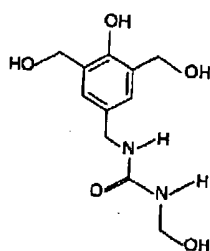
特開2000-66393

10

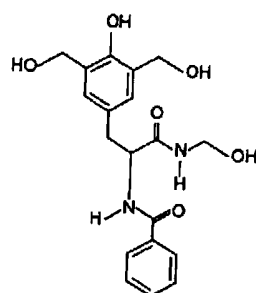
A-17



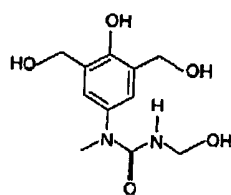
\* \* 【化6】  
A-18



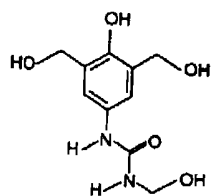
A-19



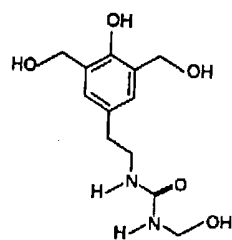
A-20



A-21



A-22



【0015】

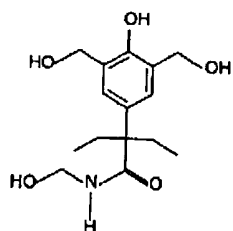
\* \* 【化7】

(7)

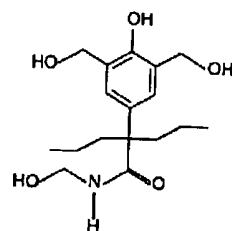
特開2000-66393

12

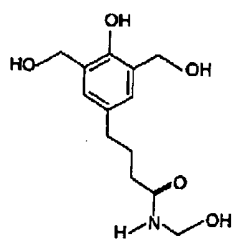
11  
A-23



A-24



A-25



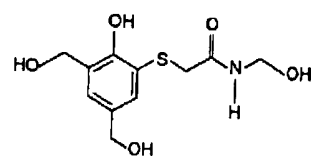
A-26



A-27



A-28

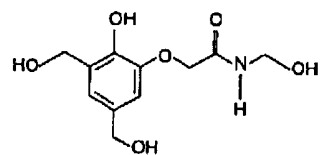


\* \* 【化8】

【0016】

特開2000-66393

A-30

OCC(=O)CCc1cc(CO)cc(CO)c1OOCC(=O)NCC(=O)NCOc1ccc(CO)c(O)c1OCC1=CC(=C(C=C1)C(=O)NC(C)CC(=O)NCO)C(O)CO

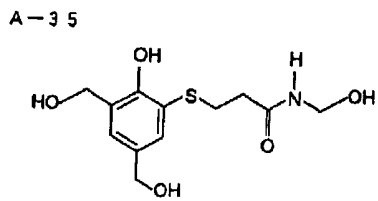
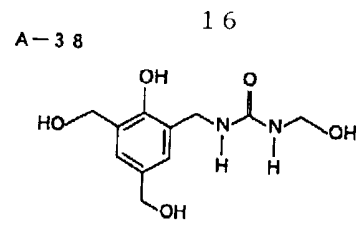
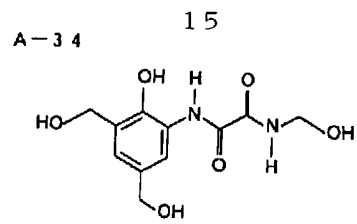
30

【化9】

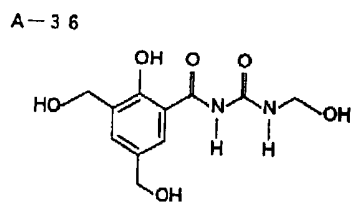
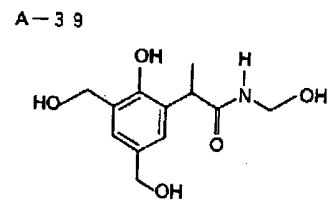


(9)

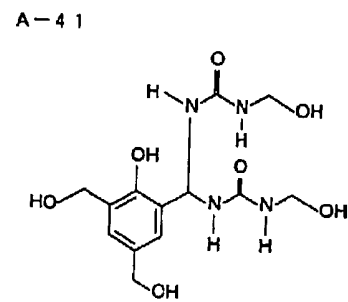
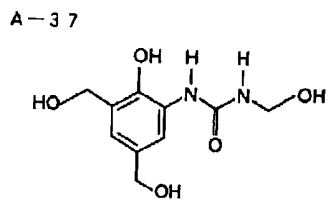
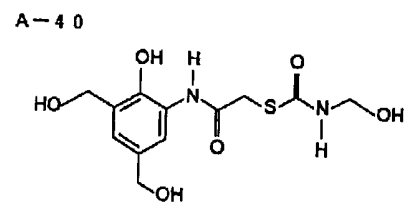
特開2000-66393



10



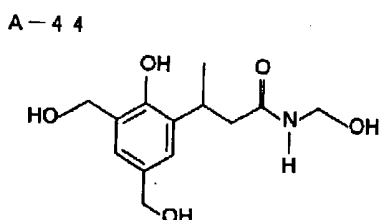
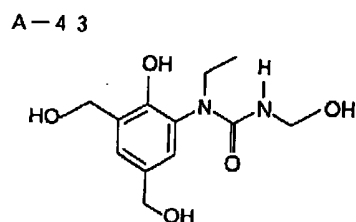
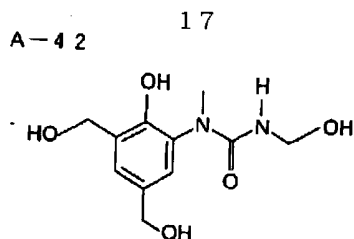
20



30

【0018】  
【化10】

【0019】  
【化11】



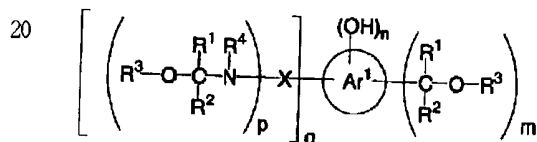
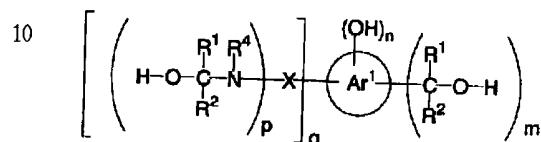
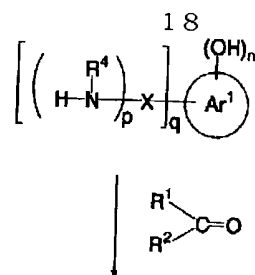
【0020】これらの架橋能を有する化合物は、従来公知の方法により合成できる。一般的な合成法を以下に示す。

【0021】

【化12】

(10)

特開2000-66393



【0022】これらの架橋能を有する化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、本発明の架橋能を有する化合物を、公知・公用の架橋能を有する化合物と組み合わせ使用してもよい。本発明の架橋能を有する化合物を合成する際、縮合反応が生じて2量体や3量体等の不純物が副生成する可能性があるが、これらの不純物を含有したまま用いても良い。なお、この場合でも、不純物は30%以下であることが好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。

【0023】本発明において、架橋能を有する化合物は全画像記録材料固形分中、5~70重量%、好ましくは10~50重量%の添加量で用いられる。前記化合物の添加量が5重量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

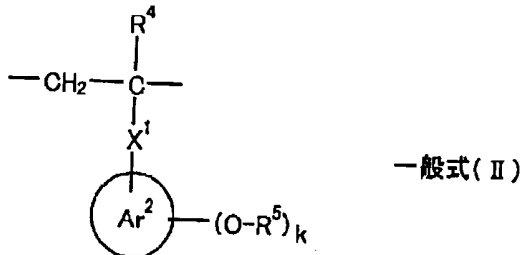
40 【0024】〔(B) バインダーポリマー〕本発明では、バインダーポリマーとして、ヒドロキシ基またはアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーを用いる。アルコキシ基としては、感度の観点から、炭素数20個以下のものが好ましい。また、芳香族炭化水素環としては、原料の入手性から、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環が好ましい。これらの芳香族炭化水素環は、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換基、例えば、ハロゲン基、シアノ基等の置換基を有していても良いが、感度の  
50 観点から、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換

基を有さない方が好ましい。

【0025】本発明において、好適に用いることができるバインダーポリマーは、下記一般式(II)で表される構成単位を有するポリマー、又はノボラック樹脂等のフェノール樹脂である。

【0026】一般式(II)

【化13】



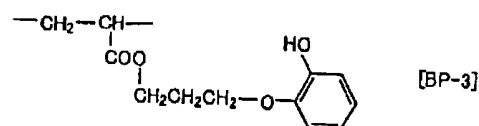
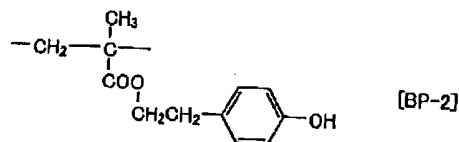
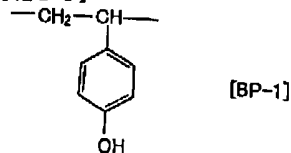
【0027】式中、 $\text{Ar}^2$  は、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環を示す。 $\text{R}^4$  は、水素原子またはメチル基を示す。 $\text{R}^5$  は、水素原子または炭素数20個以下のアルキル基を示す。 $\text{X}^1$  は、単結合または、  
20

C、H、N、O、Sより選ばれる1種以上の原子を含み、かつ構成原子の数が0~20個の2価の連結基を示す。 $k$ は、1~4の整数を示す。

【0028】まず、本発明において、好適に用いられる一般式(II)で表される構成単位の例〔BP-1〕~〔BP-6〕を以下に挙げるが、本発明はこれに制限されるものではない。

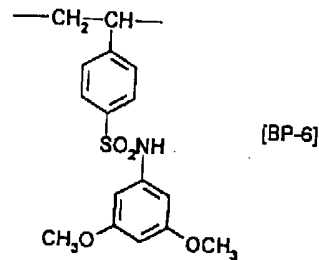
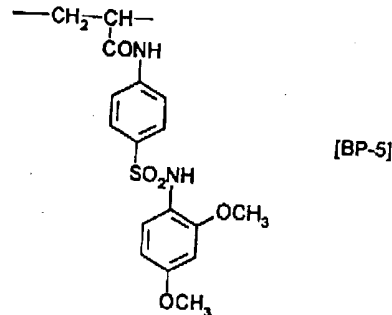
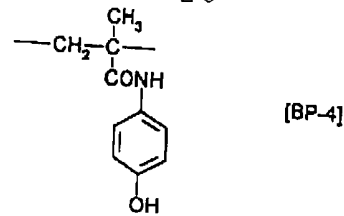
【0029】

【化14】



【0030】

【化15】



【0031】これらの構成単位を有するポリマーは、対応するモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。

【0032】本発明では、バインダーポリマーとして、一般式(II)で表される構成単位のみから成る単独重合体を用いても良いが、この特定構成単位とともに、他の公知のモノマーより誘導される構成単位を有する共重合体を用いても良い。この際用いられる他の公知のモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；スチレン、アクリロニトリル、および、アクリル酸、メタクリル酸等の酸性基を有するモノマー；さらにp-スチレンスルホン酸

のナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩、3-スルホプロピルアクリレートのカリウム塩等の強酸の塩を含有するモノマー等が挙げられる。

【0033】これらを用いた共重合体中に含まれる一般式(II)で表される構成単位の割合は、50~100重量%であることが好ましく、さらに好ましくは60~100重量%である。また、本発明で使用されるポリマーの重量平均分子量は好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。

【0034】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0035】本発明において使用されるポリマーを合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジオエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0036】本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化化合物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0037】次に、ノボラック類について述べる。本発明で好適に用いられるノボラック樹脂は、フェノールノボラック、o-、m-、p-の各種クレゾールノボラック、及びその共重合体、ハロゲン原子、アルキル基等で置換されたフェノールを利用したノボラックが挙げられる。これらのノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~2万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~15000の範囲である。多分散度は1以上が好ましくは、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。

【0038】以上説明した本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。これらポリマーは、画像記録材料全固形分に対し20~95重量%、好ましくは40~90重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足

する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。

【0039】以上記述した(A)架橋能を有する化合物と(B)特定構造のバインダーポリマーを同時に使用することにより、レーザ露光時の感度及び得られる記録材料の高湿環境下での保存安定性が向上する。この理由については必ずしも明確ではないが、種々の比較実験の結果から、架橋剤として特定の構造を有するものが、感度及び保存安定性の点で優れていることを見出し、また、この特定の官能基の効果について調べ、熟考したところ、バインダーポリマーのフェノール性のOH基との相互作用(水素結合又はドナー-アクセプター或いは酸塩基相互作用)が大きいもの、例えば公知の文献を引用するとすれば、"Hydrogen bonding" J. Oesten Schaad著 P291~381に記載されているように各官能基を有するモデル化合物とフェノールとの相互作用のエンタルピー(-ΔH)が下記式を満足する場合において、特に上述の感度及び保存安定性の両立と向上が可能であることがわかった。

$$-\Delta H > 3.0 \text{ kcal/mol}$$

このことから、バインダーポリマーのフェノール性OH基等との相互作用の強い架橋剤を用いたことで、混合時の膜質が外的要因(水、熱)に対して、強くなったこと、また架橋剤がフェノールの極近傍に保持されて架橋効率が向上したことなどが本発明の本質であると推測する。また、アルコキシ基を有するバインダーについても同様のことが考えられるのではと想像する。さらに実験事実として、本発明の架橋剤を用いた場合には、架橋剤の添加量を過剰に混合した場合に架橋剤だけバインダーから分離して表面に結晶化してくる、所謂泣き出しが、特定の官能基を持たない従来のものよりも著しく良化することがわかっており、これも上述の推測を支持するものであると考える。

【0040】また、本発明の架橋剤を用いることで、例えばポリヒドロキシスチレンのようにバインダーの側鎖にフェノール性のOH基があっても、ノボラックのように主鎖にフェノール性OH基があっても十分に感度がでる点、また架橋剤自体が多官能である程度大きな分子量があってもやはり十分に感度がでる点等も、上述の推測を支持するものであると考える。

【0041】さらにつけ加えると、本発明の架橋能を有する化合物は、N-メチロール基を2以上含むフェノール性化合物を使用する場合に比較して、記録材料の経時安定性に優れ、また、メチロール基を2以上含むフェノール性化合物を使用する場合に比較して、後加熱に要するエネルギーが少なく済むという効果を有している。これは、本発明の画像記録材料に含まれる赤外線吸収剤がレーザ光を吸収して熱を発生すると、その熱により本発明の架橋能を有する化合物の-NR<sup>1</sup>-CR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>-O-R<sup>3</sup>基同士が反応してオリゴマー化し、1分子中

に含まれる架橋能を有する官能基の数が増え、架橋性が向上するためであろうと考えられる。したがって、本発明の $-NR^1-CR^1R^2-O-R^3$ 基と $-CR^1R^2-O-R^3$ 基の双方を含むフェノール性化合物は、架橋性と経時安定性の両方に優れているということができ、またこのことは、感度及び膜強度が向上することを示している。

【0042】〔(C)熱により酸を発生する化合物〕本発明において熱により酸を発生する化合物(以下、適宜、酸発生剤と称する)とは、100℃以上の加熱により分解し酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、US4,708,925号や特開平7-20629号に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,632,703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、US5,135,838号やUS5,200,544号に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特願平8-9444号に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

【0043】これらの酸発生剤は、画像記録材料全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは0.5~30重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が0.01重量%未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50重量%を越える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。

【0044】これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。なお、ここに挙げた酸発生剤は、紫外線照射によっても分解できるため、本発明の画像記録材料は、赤外線だけではなく紫外線によっても画像記録可能である。

【0045】〔(D)赤外線吸収剤〕本発明の主な目的は、赤外線を発するレーザで画像記録可能な記録材料を提供することである。このためには、赤外線吸収剤を併用することが必要である。即ち、赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、(C)酸発生剤が分解し、酸を発生す

る。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0046】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、アミニウム色素、ジイモニウム色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0047】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0048】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0049】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0050】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0051】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年

刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0052】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0053】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0054】顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0055】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0056】これらの染料又は顔料は、画像記録材料全固形分に対し $0.01$ ~ $50$ 重量%、好ましくは $0.1$ ~ $10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5$ ~ $10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $1.0$ ~ $10$ 重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。顔料又は染料の添加量が $0.01$ 重量%未満であると感度が低くなり、また $50$ 重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0057】これらの染料又は顔料は他の成分と同一の

層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0058】[その他の成分]本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBO S、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)、アイゼンスピロンブルーC-RH(保土ヶ谷化学(株)製)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。

【0059】これらの染料を添加することにより、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすくなるため、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、 $0.01$ ~ $10$ 重量%の割合である。

【0060】また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0061】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0062】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルボリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N、N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0063】上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、 $0.05$ ~ $15$ 重量%が好ましく、より好ましくは $0.1$ ~ $5$ 重量%である。

【0064】さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリク

レジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0065】本発明の画像記録材料では、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば一般的に0.5~5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0066】本発明における画像記録材料には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像記録材料固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0067】〔支持体〕本発明の画像記録材料を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0068】好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板、及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにアルミニウムがラミネート又は

蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は総量で10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0069】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては、塩酸若しくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0070】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0071】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には、電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

【0072】陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0073】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明で使用可能な親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,

734号及び同第3、902、734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に、特公昭36-22063号に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム、米国特許第3、276、868号、同第4、153、461号、同第4、689、272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0074】〔その他〕本発明の画像記録材料を塗布する前に、必要に応じて支持体上に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類；及びトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム化合物を下塗りすることも好ましい。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当である。

【0075】以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷用版材を作成することができる。この平版印刷用版材は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。本発明においては、露光後すぐに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程の間に加熱処理（後加熱）を行ってもよい。加熱処理をする場合その条件は、40℃~200℃、好ましくは50~180℃、さらに好ましくは60~150℃の範囲で2秒~10分間、好ましくは5秒~5分間行うことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターにより記録材料と接触しつつ加熱する方法、及びランプや温風による非接触の加熱方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0076】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0077】アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

【0078】これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液の一例は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0079】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0080】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。

【0081】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0082】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、



アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0083】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0084】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【0085】また、実質的に未使用の処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0086】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0087】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) が適当である。

【0088】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(例えば、富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:BP-1300)等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成してい\*

下塗り液

\*成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0089】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0090】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0091】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【架橋剤の合成】

<架橋剤A-1の合成>4-ヒドロキシフェニルアセトアミド151g、93%水酸化ナトリウム44g、水400mlの混合物に、37%ホルマリン水溶液480gを加え、50℃で8時間攪拌した。反応後、冷却しながら硫酸水素カリウム136gを加え、中和し、溶媒を減圧留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、架橋剤(A-1)を92g得た。

<架橋剤A-18の合成>4-ヒドロキシベンジルウレア166g、93%水酸化ナトリウム44g、水400mlの混合物に、37%ホルマリン水溶液480gを加え、50℃で8時間攪拌した。反応後、冷却しながら硫酸水素カリウム136gを加え、中和し、溶媒を減圧留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、架橋剤(A-18)を73g得た。

<架橋剤A-29の合成>2-ヒドロキシフェニルアセトアミド151g、93%水酸化ナトリウム44g、水400mlの混合物に、37%ホルマリン水溶液480gを加え、50℃で8時間攪拌した。反応後、冷却しながら硫酸水素カリウム136gを加え、中和し、溶媒を減圧留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、架橋剤(A-29)を85g得た。

【0092】(実施例1~3)厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに2%HNO<sub>3</sub>に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

33  
 $\beta$ -アラニン  
 フェニルホスホン酸  
 メタノール  
 純水

34  
 0.1 g  
 0.05 g  
 40 g  
 60 g

【0093】次に、本発明の架橋能を有する化合物として、前に挙げた具体的化合物のA-1、A-18、及びA-29を架橋剤として用い、下記の組成の溶液< $\alpha$ -1>~< $\alpha$ -3>を調製した。この溶液を、上記の下塗\*

\*り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材[ $\alpha$ -1]~[ $\alpha$ -3]を得た。乾燥後の重量は1.4 g/m<sup>2</sup>であった。

【0094】

溶液< $\alpha$ -1>

架橋剤 A-1 (10%溶液)	5.0 g
バインダーポリマー [BP-1]	1.5 g
酸発生剤 [SH-3]	0.2 g
赤外線吸収剤 [IK-1]	0.1 g
着色剤 (AIZEN SPILON BLUE C-RH、0.015 g 保土ヶ谷化学(株)製)	0.015 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.06 g
メチルエチルケトン	15 g
メチルアルコール	7 g

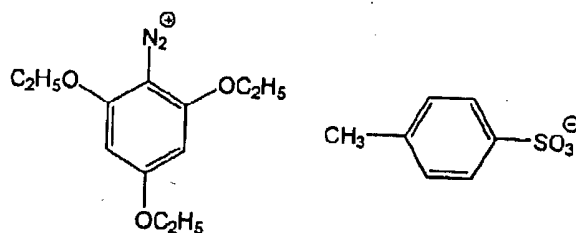
【0095】用いた酸発生剤 [SH-3] および赤外線

吸収剤 [IK-1] の構造を以下に示す。なお、バインダーポリマー [BP-1] として、マルカ リンカーM

S-4P (商品名: 丸善石油化学(株)製) を用い ※

酸発生剤 [SH-3]

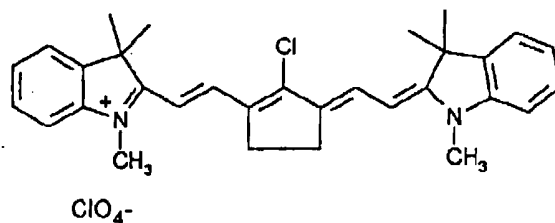
【0096】酸発生剤 [SH-3]  
 【化16】



【0097】赤外線吸収剤 [IK-1]

赤外線吸収剤 [IK-1]

★ ★ 【化17】



【0098】溶液< $\alpha$ -2>

上記の溶液< $\alpha$ -1>の調製において、架橋剤A-1を架橋剤A-18に代える他は、同様にして溶液< $\alpha$ -2>を調製した。

溶液< $\alpha$ -3>

上記の溶液< $\alpha$ -1>の調製において、架橋剤A-1を☆

☆架橋剤A-29に代える他は、同様にして溶液< $\alpha$ -3>を調製した。

【0099】得られたネガ型平版印刷用版材[ $\alpha$ -1]~[ $\alpha$ -3]を、波長830~850 nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで走査露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で15秒間加熱処理した後、富

士写真フィルム(株)製現像液、DP-4(1:8の水希釈液)にて現像した。この際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロスおよび走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。

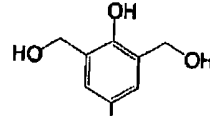
【0100】また、保存安定性を調べるため、レーザー露光前の版材を高湿条件下(75%RH、45℃)に3日間放置して経時させ、その後、高湿条件下の保存版材を前記と同様にしてレーザー露光し、記録に必要なエネルギー量を算出し、経時前と経時後のエネルギー量の差を調べた。この差が実質的には20mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが、製造上好ましく、保存安定性が良好であると評価される。さらに画像を形成するのに必要な最低後加熱温度を調べるため、レーザー露光後の版材のパネルヒーターでの加熱温度を5℃間隔で変化させて後加熱を15秒間行い、上記と同様にして現像処理を行った。その際に、画像の得られる最低温度を測定した。これらの結果を合わせて表1に示す。

【0101】(比較例1~2)実施例1で用いた溶液<α-1>において、本発明の架橋剤の代わりに、下記の構造で示される化合物(B-1)またはヘキサメチロールメラミンを用い、溶液<β-1>および<β-2>を\*

36  
\*調製した。この溶液を、実施例1で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材[β-1]及び[β-2]を得た。乾燥後の重量は1.4g/m<sup>2</sup>であった。得られた平版印刷用版材[β-1]及び[β-2]を、実施例1~3と同様に画像形成した。

【0102】化合物[B-1]

【化18】



【0103】実施例1~3と同様に、記録に必要なエネルギー量を算出した。また高湿条件下で保存した版材を同様にして画像形成し、記録に必要なエネルギー量を算出した。また、実施例1~3と同様に画像の得られる最低温度を測定した。これらの結果を合わせて表1に示す。

【0104】

【表1】

実施例番号	平版印刷用版材	架橋剤	記録に必要なエネルギー量(mJ/cm <sup>2</sup> )	保存前後におけるエネルギー変化量(mJ/cm <sup>2</sup> )	最低後加熱温度(℃)
実施例1	[α-1]	A-1	130	10	75
実施例2	[α-2]	A-18	140	10	80
実施例3	[α-3]	A-29	125	15	75
比較例1	[β-1]	B-1	240	50	95
比較例2	[β-2]	ヘキサメチロールメラミン	180	80	80

【0105】表1に明かなように、本発明に係る平版印刷用版材である[α-1]~[α-3]はいずれも、200mJ/cm<sup>2</sup>以下のエネルギー量で記録可能であり、高感度であった。また、同様に高湿条件下に保存した版材のエネルギーを算出したところ、保存前と保存後のエネルギー量の差はいずれも20mJ/cm<sup>2</sup>以下であり、高湿条件下での保存安定性も良好であった。

【0106】これに対し、比較例の版材[β-1]の記録に必要なエネルギー量を算出したところ、240mJ/cm<sup>2</sup>であり、また高湿条件下に保存する前と後の版材の記録に必要なエネルギーの差は50mJ/cm<sup>2</sup>であり、感度及び保存性の双方が劣るものであった。一方、版材[β-2]の保存前の記録に必要なエネルギー量は180mJ/cm<sup>2</sup>であり高湿状態におかない場合※

※の感度の点では一応の効果を示すが、高湿条件下に保存する前と後の版材の記録に必要なエネルギーの差は80mJ/cm<sup>2</sup>であり、保存安定性が著しく悪いものであった。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに記録時の感度に優れ、且つ、高湿条件下での保存安定性も良好なネガ型画像記録材料を提供できる。また、本発明の特定の架橋剤を用いることにより、平版印刷用版材を作製する際の、後加熱を減少させることができる。